

(19) 대한민국특허청 (KR)
(12) 등록특허공보 (B1)

(51) 。 Int. Cl. 6
C01F 17/00
B01J 23/10

(45) 공고일자 2001년09월17일
(11) 등록번호 10-0295168
(24) 등록일자 2001년04월25일

(21) 출원번호 10-1994-0002426
(22) 출원일자 1994년02월08일

(65) 공개번호 특1994-0019602
(43) 공개일자 1994년09월14일

(30) 우선권주장 9301450 1993년02월10일 프랑스 (FR)

(73) 특허권자 로디아 쉬미
프랑스공화국92408꾸르브브와께뿔두메25

(72) 발명자 띠에리쇼팽
프랑스공화국93200생데니레지당스끌로랑디뤼오귀스트뿔렝44
가브리엘빌민
미합중국08540뉴저지주프린스턴고든웨이25

(74) 대리인 주성민

실사관 : 위상은

(54) 지르코늄및세륨의혼합산화물기재조성물의제조방법,및이로부터얻어진조성물및이조성물의용도

요약

본 발명은 (i) 세륨 졸을 구성하는 입자들의 평균 직경 r_2 에 대한 지르코늄 졸을 구성하는 입자들의 평균 직경 r_1 의 비 r 이 5 이상이 되는 지르코늄 졸 및 세륨 졸을 최종 목적 조성물의 비에 대응하는 화학양론적 비로 혼합하는 단계, (ii) 상기 혼합물에 염기를 첨가하는 단계, (iii) 이와 같이 하여 생성된 침전물을 회수하는 단계, 및 최종적으로 (iv) 상기 회수된 침전물을 하소시키는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 열적으로 안정한 고비표면적을 갖는 지르코늄 및 세륨의 혼합 산화물 기재 조성물의 제조 방법을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 방법으로 얻을 수 있는 고비표면적 ($> 10 \text{ m}^2/\text{g}$) 의 혼합 산화물 기재 조성물, 및 촉매 및(또는) 촉매 지지체, 특히 자동차 후기 연소분야에 응용하기 위한 촉매 및(또는) 촉매 지지체를 제조하기 위한 그의 용도를 제공한다.

명세서

[발명의 명칭]

지르코늄 및 세륨의 혼합 산화물 기재 조성물의 제조 방법, 및 이로부터 얻어진 조성물 및 이 조성물의 용도

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 개선된 비표면적, 특히 열적으로 안정한 고비표면적을 가져서, 접촉 반응 분야, 특히 자동차 후 연소 분야에 서 예를 들면 촉매 자체로서 및(또는) 촉매 지지체로서의 용용에 특히 적합할 수 있는 지르코늄 및 세륨의 혼합 산화물 기재 조성물의 신규 제조 방법에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 신규하고 유용한 산업용 생성물인 상기 방법으로 제조될 수 있는 혼합 산화물 기재 조성물에 관한 것이다.

최종적으로, 본 발명은 상기 조성물의 용도 중 일부 용도에 관한 것이다.

요즘, 지르코늄 산화물 및 세륨 산화물은 특히 중요하고 유리한 두 가지 성분으로서 대두되고 있다; 따라서, 예를 들면 이 두 산화물은 모두 다관능성으로 알려진 촉매, 특히 내연 기관으로부터 배출되는 배기 가스 처리를 위해 이용되는 촉매를 위한 많은 조성물에서 단독으로 이용되거나 또는 병용되는 경우가 증가하여 빈번해지고 있다. 다관능성이라는 용어는 배기 가스에 존재하는 물질, 특히 일산화탄소 및 탄화수소의 산화 뿐만 아니라 또한 이 가스에 존재하는 물질, 특히 질소 산화물의 환원을 수행할 수 있는 촉매(“삼원” 촉매)를 의미한다. 이러한 촉매들은 그들의 조성 및 작용 원리 모두에 있어서 이미 문헌에 광범위하게 기재되어 있으며 많은 특허 및(또는) 특허 출원의 주제를 구성하고 있다는 것을 알 수 있을 것이다.

상기 사실을 설명하려는 시도에서 현재까지 진척되어 온 과학적 이유가 다소 불확실하며 사실상 다소 모순적인 것처럼 여겨지지만, 그럼에도 불구하고 현재로서는 지르코늄 산화물 및 세륨 산화물 모두를 함유하는 산업용 “삼원” 촉매가 이 두 산화물을 전혀 함유하지 않거나 또는 두 산화물 중 어느 하나를 함유하지 않은 촉매에 비해 전반적으로 더 효율적이라는 것이 확립되어 있는 것처럼 보인다.

상기와 같은 촉매에서, 특이적인 촉매 기능을 발휘하고(거나) 백금, 로듐 및 기타 다른 귀금속과 같은 다른 촉매 성분을 위한 단순한 지지체 기능을 발휘할 수 있는 지르코늄 산화물 및 세륨 산화물은 일반적으로 비혼합 형태로 존재한다. 즉, 최종 촉매에서 이 두 성분은 상당히 다른 산화물 입자들이 단순히 물리적으로 혼합된 혼합물 형태로 존재한다. 이것은 지르코늄 산화물 및 세륨 산화물을 기재로 하는 이들 촉매가 주로 대응하는 산화물 분말을 친밀하게 혼합시키거나 또는 별법으로 열에 의해 이들 산화물로 분해되는 전구체를 친밀하게 혼합시킴으로써 얻어진다는 사실에 부분적으로 기인한다.

현재로서는, 여러가지 이유 때문에 촉매 조성물에 지르코늄 및 세륨 성분을 개별적인 비혼합 형태로서가 아니라 이와는 대조적으로 본질적으로, 바람직하게는 완전히 고용체 형태의 순수한 혼합 산화물 ZrO_2/CeO_2 형태로서 도입해서 사용하려고 시도하는 경향이 현저히 증가하고 있다.

그러나, 이러한 경우, 접촉 반응 분야에서는 완전히 통상적인 요건인, 가능한 한 가장 넓고 또한 바람직하게는 열적으로 안정한 비표면적을 갖는 혼합 산화물을 제조할 필요가 있다. 사실상, 촉매의 효율이 촉매 (촉매적으로 활성을 갖는상)와 반응 물질 사이의 접촉 면적이 증가함에 따라 일반적으로 더 커진다는 사실을 고려할 때, 사용 전의 새로운 상태에서 뿐만 아니라 다소 고온에서 장기간 사용 후에서도 촉매가 가능한 한 분할된 상태로 유지되는 것이 바람직하다. 즉, 촉매를 구성하는 고체 입자 또는 미소 결정들은 가능한 한 작고 분리되어야 하며, 이는 고비표면적 및 온도 변화에 대해 비교적 안정한 혼합 산화물로부터 얻을 수 있다.

본 발명은 이러한 요구를 충족시키는 것을 목적으로 한다.

보다 더 정확하게 말해서, 본 발명은 ZrO_2/CeO_2 계의 본질적으로 또는 전적으로 고용체 형태의 혼합 산화물을 기재로 하는 광범위한 조성물 (본 명세서에서 광범위한 조성물이라는 용어는 고용체 중의 지르코늄과 세륨의 비가 하기하는 바와 같이 매우 넓은 범위 내에서 다양할 수 있다는 것을 의미함)을 간단하고 경제적으로 재현성있게 얻을 수 있게 하는 신규 방법을 제공하고자 하는 데 있다. 상기 조성물의 주요 이점중 하나는 심지어 세륨 함량이 높은 경우조차도 큰 비표면적을 가지고, 다른 하나는 심지어 고온에서 하소시킨 후조차도 의미있는 비표면적을 보존한다는 것이다.

이러한 목적을 위하여, 본 발명에서는,

(i) 첫째, 세륨 졸을 구성하는 입자들의 평균 직경 r_2 에 대한 지르코늄 졸을 구성하는 입자들의 평균 직경 r_1 의 비 r ($r=r_1/r_2$)이 5 이상이고 167 미만인 지르코늄 졸 및 세륨 졸을 필요한 화학양론적 비로 혼합하는 단계,

(ii) 이어서, 상기에서 얻어진 혼합물에 염기를 첨가하는 단계,

(iii) 이와 같이 하여 생성된 침전물을 회수하는 단계,

(iv) 최종적으로, 상기 회수된 침전물을 하소시키는 단계

로 주로 이루어지며, 이로부터 개선된 비표면적 특성을 갖는 지르코늄 및 세륨의 혼합 산화물을 기재로 하는 최종 조성물이 얻어지는 것을 특징으로 하는 지르코늄 및 세륨의 혼합 산화물 기재 조성물의 제조에 적합한 신규 제조 방법을 제공한다.

본 발명의 방법에 의해, 약 700 °C의 낮은 하소 온도에서 혼합 산화물 형태의 상들을 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법에 의하면, 고용체 제조 분야에서 현재까지 알려져 있는 온도에 비해 현저히 낮은 반응 온도를 사용함으로써 이로부터 얻어지는 생성물은 자연적으로 접촉 반응 분야에 응용하기에 적합할 정도로 충분히 높은 비표면적을 가질 수 있다. 상기 하소 단계를 수행함으로써, 주로 고용체 상을 형성할 수 있고 상기 고용체에 결정성을 부여할 수 있으며(또는) 그의 비표면적을 소정의 응용을 위하여 요구되는 최종적인 값으로 조정할 수 있다.

이와 같이 하여 형성된 상은 X선 회절 분석법에 의해 명확하게 밝혀진다. 또한, 본 발명에 의하면, 최종적으로 얻어지는 분말의 크기는 단순히 초기에 사용되는 졸의 크기를 조정함으로써 용이하게 조정하고 조절할 수 있다.

그러나, 본 발명의 다른 특징, 국면 및 이점은 후술하는 설명 뿐만 아니라 본 발명을 예시하기 위한 여러 가지 구체적인 고 비제한적인 실시예를 읽어봄으로써 보다 더 완전히 분명해질 것이다.

본 발명을 설명함에 있어서, 비표면적은 다음 정기 간행물 (The Journal of the American Chemical Society, 60:3 09 (1938))에 기재되어 있으며 브루나우어 - 엠메트 - 텔러 (Brunauer - Emmett - Teller) 방법으로부터 확립된 ASTM 표준 D 3663 - 78에 따른 질소 흡착에 의해 측정된 B.E.T. 비표면적을 의미한다.

게다가, 지르코늄 및 세륨을 기재로 하는 혼합 산화물이라는 표현이 사용되는 경우, 이 표현은 지르코늄 및(또는) 세륨 산화물 고용체 중에 후술하는 도핑(안정화) 성분을 추가로 함유할 수 있는 조성물(및 그의 제조 방법)도 포함하는 것으로 이해해야 한다.

이밖에, 세륨 졸 및 지르코늄 졸이라는 표현은 본 명세서에서는 가장 일반적인 의미로 사용된다. 즉, 이들은 세륨 또는 지르코늄 산화물 및(또는) 수화된 산화물 (수산화물)을 기재로 하는 콜로이드 크기의 고체 미립자들이 수성 액체 상중에 현탁되어 있는 모든 계를 나타내며, 상기 미립자들은 예를 들면 질산 이온, 아세트산 이온 또는 암모늄 이온과 같은 결합 또는 흡착 이온의 잔류량을 임의로 추가 함유할 수 있다. 이러한 졸에서는 세륨 또는 지르코늄이 전부 콜로이드 형태로 존재하거나 또는 이온 형태 및 콜로이드 형태가 공존하는 것을 발견할 수 있지만, 이온 형태 성분의 비는 졸 중의 전체 미립자의 약 10%를 초과하지 않는다는 것을 알 수 있을 것이다. 본 발명에 의하면, 세륨 및 지르코늄이 전부 콜로

이드 형태로 존재하는 졸을 사용하는 것이 바람직하다.

마지막으로, 출발 졸을 구성하는 콜로이드의 평균 직경은 마이클 (Michael L. McConnell)의 문헌 (the review Analytical Chemistry, 53:8, 1007A (1981))에 기재된 방법에 따른 준탄성 광 확산에 의해 측정되는 콜로이드의 수력학적 평균직경을 나타내는 것으로 이해하여야 한다. 단지 간략하고 명확하게 설명하고자 하는 이유에서, 하기 설명에서 “평균 졸 크기”라는 표현도 주어진 졸을 구성하는 콜로이드의 수력학적 평균 직경을 의미하는 것으로 구별없이 사용한다.

본 발명의 조성물의 제조 방법은 보다 더 상세하게 기술할 것이다.

상기한 바와 같이, 본 발명의 방법의 제1 단계는 지르코늄 졸 및 세륨 졸의 혼합물을 제조하는 것으로 이루어진다.

본 발명에서 사용되는 출발 지르코늄 졸 및 세륨 졸, 및 그들을 제조하는 여러가지 제조 방법은 당업계 숙련자에게 널리 공지되어 있으며, 문헌에 이미 기재되어 있다. 게다가, 이들 졸 중 일부는 상업적으로 입수 가능하다.

따라서, 예를 들면 지르코늄 졸은 용액의 농도가 ZrO_2 농도로 나타내는 경우 바람직하게는 0.1 내지 2 mol/l인 염화지르코닐 또는 질산지르코닐 용액을 140 °C 내지 300 °C, 바람직하게는 150 °C 내지 200 °C의 온도에서 가열 하에 가수분해 시켜서 얻을 수 있다. 또한, 지르코늄 졸은 용액 중의 SO_3/ZrO_2 몰비가 바람직하게는 0.34 내지 1이고 용액의 농도가 ZrO_2 농도로 나타내는 경우 바람직하게는 0.1 내지 2 mol/l인 황산지르코늄 용액을 80°C 내지 150°C, 바람직하게는 약 90°C의 온도에서 질산 매질 또는 염산 매질 중에서 가열 하에 가수 분해시켜서 제조할 수도 있다. 이어서, 이와 같이 하여 얻은 염기성 황산지르코늄을 염기, 바람직하게는 암모니아 수용액을 사용하여 pH가 약 8이 될 때까지 중화시키고; 이어서, 이와 같이 하여 얻은 겔을 세척하고 질산 용액을 첨가해서 분산시키며, 이때 분산 매질의 pH는 바람직하게는 0.5 내지 5 이다.

본 발명에 의하면, 평균 크기가 5 nm 내지 500 nm, 바람직하게는 10 nm 내지 200 nm인 지르코늄 졸을 사용할 수 있다.

마찬가지로, 본 발명에서 사용되는 세륨 졸은 적합한 기술, 특히 프랑스 특허 공개 제2,583,735호, 동제2,583,736호, 동제2,583,737호, 동제2,596,380호, 동제2,596,382호, 동제2,621,576호 및 동제2,655,972호에 기재된 방법에 따라서 얻을 수 있지만, 이들 특허 문헌의 방법에 한정되는 것은 아니다. 본 명세서에서는 상기 열거된 문헌을 참조 인용한다.

본 발명에서는, 3 내지 100 nm, 바람직하게는 5 내지 50 nm의 평균 크기를 가지는 세륨 졸을 사용하는 것이 가능하다.

출발 졸의 초기 pH값, 농도 및 도입 순서는 생성된 콜로이드 혼합물이 안정하고 균질한 특성을 가질 수 있도록 선택되고 조절된다는 것을 알 수 있다. 이를 위해서는, 다소의 강력한 교반 작업이 필요할 수 있다. 또한, 반응에 사용되고 생성된 혼합물 중에 존재하는 세륨 및 지르코늄의 양은 통상적으로 목적하는 조성물을 얻는데 필요한 화학양론적 비에 대응해야 한다. 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 조성물은 이후에 좀더 상세히 설명될 것이다.

본 발명에 따른 방법의 주요 특징에 따르면, 세륨 졸의 평균 크기에 대한 지르코늄 졸의 평균 크기 (이들 두 평균 크기는 동일한 측정 단위, 예를 들면 nm로 표시됨)의 비는 약 5 이상이어야 한다. 상기 비는 바람직하게는 약 10 이상이며, 더욱 바람직하게는 약 20 이상이다. 약 5 미만의 비로 얻어진 생성물은 특히 불량한 비표면적을 가지며, 어떤 경우에는 촉매로 이용하기에는 매우 불충분한 비표면적을 갖는것으로 밝혀졌다.

본 발명에 따른 방법의 특히 편리하고 바람직한 실시태양에 따르면, 지르코늄 산화물 ZrO_2 및 (또는) 세륨 산화물 CeO_2 이 단독으로 또한 비혼합된 상태로 존재하는 경우, 이들의 비표면적을 안정화시키는 것으로 이미 알려진 성분들로부터 선택된 제3 성분 (또는 도핑 성분)을 상기 혼합물에 추가로 도입할 수도 있다. 상기한 바와 같이 단독으로 사용된 지르코늄 산화물 (지르코니아) 및 (또는) 세륨 산화물의 비표면적을 안정화시키는 것으로 알려진 시약은 놀랍게도 본 발명에 따른 혼합 산화물 형태의 조성물의 비표면적을 실질적으로 상당히 개선할 수 있음을 발견하였다.

본 발명에서 단독으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있는 안정화제로서는 희토류 금속, 특히 이트륨, 란탄, 프라세오디뮴 및 네오디뮴; 알칼리토 금속, 특히 마그네슘, 칼슘 및 바륨; 알루미늄, 규소, 토륨, 스칸듐, 갈륨, 붕소, 티탄, 바나듐, 니오븀, 탄탈, 크롬 또는 비스무트로부터 선택된 성분들을 들 수 있으며, 물론 이들에만 제한되는 것은 아니다. 란탄, 알루미늄 및 규소의 세가지 안정화제가 특히 적합하게 사용된다.

안정화제는 주로 가용성 염의 형태로 혼합물에 도입된다. 물론, 졸 형태의 것이 존재한다면, 졸 형태의 것을 도입하는 것도 배제되지는 않는다. 사용되는 안정화제의 양은 일반적으로 최종 조성물 중의 산화물 형태의 안정화 성분의 함량이 상기 조성물 전체에 대하여 0.1 내지 20 중량%가 될 수 있도록 하는 양이어야 한다.

이와 같이 하여 초기 혼합물을 얻은 후, 본 발명의 방법의 제2 단계에 따라서 이 혼합물에 염기를 첨가한다. 이 경우, 첨가는 미립자들이 완전히 침전될 때까지 수행한다.

본 발명에서 사용되는 염기성 용액은 특히 암모니아, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 수용액일 수 있다. 또한, 암모니아 기체를 사용할 수도 있다. 본 발명에 의하면, 암모니아 수용액을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 고체 형태의 염기가 존재하고(또는) 수성 매질 중에 쉽게 용해될 수 있는 경우, 염기를 고체 형태로 초기 혼합물에 직접 도입시킬 수 있다는 것을 알 수 있을 것이다.

본 발명에서는 사용되는 염기성 용액의 노르말 농도가 중요한 인자는 아니므로, 폭넓은 범위, 예를 들면 0.1 N 내지 1 N사이일 수 있지만, 농도가 1 내지 5 N인 용액을 사용하는 것이 그래도 역시 바람직하다.

본 발명을 실시함에 있어서, 염기의 첨가량은 침전 완결시의 혼합물의 최종 pH가 4보다 크고, 바람직하게는 7 이상이 되도록 결정한다.

상기 첨가는 일단계로, 점차적 또는 연속적 방식으로 수행할 수 있으며, 바람직하게는 교반하면서 수행하는 것이 좋다. 첨가는 실온 (18 내지 25 °C) 내지 반응 혼합물의 환류 온도에서 수행할 수 있으며, 반응 혼합물의 환류 온도는 예를 들면, 120 °C에 달하는 온도일 수 있다. 실온에서 수행하는 것이 바람직하다.

염기성 용액의 첨가가 완결되었을 때, 침전을 완료시키기 위하여 반응 혼합물을 잠시 동안 더 교반시킬 수 있다.

침전 단계가 종결되었을 때, 예를 들면 여과, 침강, 거르기 또는 원심 분리와 같은 통상적인 고체/액체 분리 기술에 의해 혼합물로부터 고체 침전물 덩어리를 분리시켜서 회수한다. 분리 과정을 간단히 수행하는 것을 고려할 때, 여과 작업이 바람직하다.

이어서, 이와 같이 하여 회수된 생성물은 세척시킬 수 있으며, 이때 세척은 물 또는 암모니아 수용액으로 수행할 수 있지만, 물을 이용하여 수행하는 것이 바람직하다. 또한, 세척하는데 예를 들면 알코올, 케톤, 탄화수소 및 기타 다른 물질과 같은 유기 용매를 사용하는 것이 배제되지는 않는다는 것을 알 수 있다.

잔류하는 물을 제거하기 위해서, 세척된 생성물은 80 내지 300 °C, 바람직하게는 100 내지 150°C의 온도에서, 예를 들면 공기 중에서, 최종적으로 임의로 건조시킬 수 있으며, 건조는 일정한 중량이 얻어질 때까지 계속한다. 또한, 상기 침전 단계로부터 직접 얻은 현탁액 또는 상기한 바와 같이 분리해서 임의로 세척한 침전물을 물 중에 재현탁시켜서 얻은 현탁액을 통상적인 분무법에 의해 건조(분무 건조)시킬 수 있다는 것을 알 수 있다.

본 발명에 따른 방법의 마지막 단계에서는, 임의의 세척 및(또는) 건조 후에 회수된 침전물을 하소시켜야 한다. 이러한 하소는 목적하는 혼합 산화물(들)이 완전히 형성될 때까지 수행된다. 또한, 하소는 형성된 고용체상의 결정화를 진행시키고(또는) 완결시킬 수가 있으며, 이용된 하소 온도가 높아질수록 생성물의 비표면적이 낮아진다는 사실을 고려해 볼 때, 하소 온도는 차후에 본 발명의 조성물에 대해 사용될 온도에 따라 최종적으로 조절될 수 있다. 본 발명의 조성물을 형성하는 데 반드시 필요한 온도보다 높은 온도, 더 정확히 말하자면 조성물이 형성된 후에 사용될 온도와 적어도 동일한 온도에서 조성물의 하소를 진행시킴으로써 얻어지는 잇점은 최종 생성물의 특성들을 안정화시킬 수 있다는 것이다. 즉, 이러한 과정은 제조 중에 이용된 하소 온도보다 더 심한 열 조건을 접할 때 생성물에서 일어날 수 있는 변화 (특히,

비표면적 변화)에 관계된 위험을 제한시키는 것을 목적으로 한다는 점이다.

하소 단계는 일반적으로 공기 중에서 수행되지만, 예를 들면 불활성 기체 하에 수행되는 것도 배제되지 않는다.

상기 설명에서 강조한 바와 같이, 본 발명의 방법에 의하여 약 700℃의 매우 낮은 합성 온도를 이용하여 고용체를 얻을 수 있으며, 이 결과 얻어진 고용체는 가장 높은 비표면적을 갖는다. 고용체가 형성되는 정확한 온도는 주로 고용체의 조성에 좌우되며, 특히 지르코늄 및 세륨의 상대적인 함량 및 도핑 성분의 존재 여부에 좌우될 것이므로, 이 점에 대해서는 일반적인 규칙을 설명할 수가 없다. 그러나, 사실상 최종 하소 단계는 700 내지 1000℃, 바람직하게는 800 내지 1000℃의 범위로 제한된 하소 온도에서 적합하게 수행될 수 있다.

고온, 특히 목적하는 고용체를 형성하고 (또는) X 선에 의해 분명하게 밝히는 데 반드시 필요한 온도보다 높은 온도에서 하소시킨 후조차도, 본 발명에 따라 얻어진 조성물은 전적으로 허용되는 비표면적을 유지한다.

본 발명의 방법에 의하여 얻을 수 있는 조성물에 대해서는 이하에 보다 상세하게 설명될 것이다. 이 조성물은 본 발명의 제2주제를 구성한다.

우선, 본 발명의 조성물은 10 m²/g을 초과하는 높은 비표면적을 갖는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 조성물은 바람직하게는 20 m²/g 이상, 더욱 바람직하게는 30 m²/g 이상, 보다 더 바람직하게는 40 m²/g 이상의 비표면적을 가진다. 어떤 경우에, 본 발명의 방법에 따라 얻어진 조성물은 심지어 50 m²/g 이상의 비표면적을 가질 수도 있다.

또한, 본 발명의 조성물의 다른 유리한 특징으로는, 접촉 반응 분야에서, 특히 배기 머플러에 사용하는 중에 조성물이 비교적 높은 하소 온도에서 하소되는 경우에도 전적으로 적합한 비표면적을 여전히 유지하며, 800℃에서 하소 과정이 수행될 때 본 발명의 조성물은 20 m²/g 이상, 바람직하게는 30 m²/g 이상, 더욱 바람직하게는 40 m²/g 이상의 비표면적을 가질 수 있으며, 900℃에서 수행될 때 본 발명의 조성물은 20 m²/g 이상, 바람직하게는 30 m²/g 이상, 더욱 바람직하게는 40 m²/g 이상의 비표면적을 여전히 유지할 수 있다. 즉, 본 발명의 조성물은 그들의 비표면적에 관해서는 매우 양호한 열적 안정성을 갖는다.

본 발명의 조성물 중의 세륨 및 지르코늄 성분(및 임의로 도핑 성분)의 존재여부는 간단한 화학 분석에 의해 확인될 수 있지만, 통상의 X 선 회절 분석을 이용하는 경우에는 이 성분들이 존재하는 형태를 확인할 수 있다.

상기 설명한 바와 같이, 상기 성분은 주로, 바람직하게는 전적으로 고용체 또는 혼합 산화물 형태의 혼합된 형태로 본 발명의 조성물에 존재한다. 본 발명의 조성물의 X 선 회절 스펙트럼은 특히 입방체 또는 정방형 계로 결정화된 지르코늄 산화물의 상에 대응하는 분명하게 동정가능한 우세한 상이 본 발명의 조성물에 존재한다는 것을 나타내며, 그의 격자 단위 파라미터들이 순수한 지르코니아에 비해 다소 변위되어 있다는 것을 알 수 있으므로 지르코늄 산화물의 결정 격자 중으로 세륨(임의로 도핑 성분)이 혼입되고 따라서 순수 고용체가 얻어졌음을 나타낸다. 세륨 함량이 높은 경우에 비혼합된 또는 ZrO₂를 함유하는 일정량(미량)의 이산화세륨이 존재하는 것을 관찰할 수 있지만, 두 경우 모두 조성물의 매트릭스에 전체적으로 매봉되어 있다.

본 발명의 방법에 따라 제조된 조성물은 산화물 형태로 세륨 1 내지 49 중량% 및 지르코늄 99 내지 51 중량%를 함유할 수 있다. 바람직하게는, 세륨 1 내지 30 중량% 및 지르코늄 99 내지 70 중량%를 함유할 수 있다. 본 발명의 조성물이 상기한 바와 같이 도핑제를 추가로 함유할 경우, 이 성분의 함량은 산화물 형태로 조성물 전체를 기준으로 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량%일 수 있다.

본 발명에 따라 얻어진 높은 비표면적을 갖는 고용체는 주로 지르코늄을 함유하지만 아주 광범위한 조성 범위를 가질 수 있다. 본 발명의 조성물 중의 세륨 함량의 상한은 실제로 지르코늄 산화물에서의 이 성분의 용해도 한계에 의해서만 정해진다.

따라서, 본 발명에 따른 조성물의 현저하게 높은 비표면적은 이 조성물이 매우 여러가지의 용도를 가질 수 있음을 의미한다. 이들은 접촉 반응 분야에서 촉매로서 및(또는) 촉매 지지체로서 특히 적합하게 사용된다. 이들은 각종 반응, 예를 들면 탈수 반응, 황화수소화 반응, 수소화탈질소 반응 (hydro denitrification), 탈황 반응, 수소화탈황 반응 (hydrode sulphurization), 탈할로젠화수소 반응, 개질 반응 (reforming), 증기 - 개질 반응 (steam - reforming), 크래킹 반응 (cracking), 수소 첨가 크래킹 반응 (hydrocracking), 수소화 반응, 탈수소 반응, 이성질체화 반응, 불균화(不均化) 반응, 옥시염소화 반응, 탄화수소 또는 다른 유기 화합물의 탈수소 고리화 반응, 산화 및(또는) 환원 반응, 클라우스(Claus) 반응, 내연 기관의 배기 가스 처리, 탈금속 반응, 메탄화 반응 또는 천이 전환 반응을 수행하는 촉매 또는 촉매 지지체로서 사용될 수 있다.

그러나, 본 발명에 따른 조성물의 가장 중요한 용도 중의 하나는 앞에서 이미 강조된 바와 같이, 내연 기관의 배기 가스를 처리하기 위한 촉매의 구성 성분으로서의 용도이다. 보다 구체적으로는, 본 발명에 따른 조성물은 디젤 엔진의 배기 가스를 처리하기 위한 촉매 제조용으로 특히 적합하다. 따라서, 이러한 응용 분야에서 본 발명에 따른 조성물은 일반적으로 귀금속과 같은 촉매 활성 성분으로 함침시키기 전후에, 예를 들면 비드 형태로 촉매를 형성하도록 성형시키거나 또는 금속 또는 세라믹 모노리스(monolith)와 같은 내화체의 내장을 형성하는 데 사용되며, 이 내장은 “워시 - 코우트(wash - coat)” 라는 용어로 당업계에 공지되어 있다.

다음 실시예는 본 발명을 한정함이 없이 예시한다.

[실시예 1]

조성이 70중량% ZrO_2 / 30 중량% CeO_2 인 혼합 산화물을 최종적으로 얻기 위하여, CeO_2 180 g을 함유하며 평균 콜로이드 크기가 약 5 nm인 세륨 졸 (프랑스 특허 공개 제2,583,736호에 기재된 바에 따라 제조됨) 7500 g을 ZrO_2 20 중량%를 함유하며 평균 콜로이드 크기가 100 nm인 지르코늄 졸 2100 g과 혼합시켰다.

격렬하게 교반시키면서 상기 혼합물에 2M 암모니아 수용액 450 g을 첨가하였다. 침전 혼합물의 최종 pH는 약 7.5이었다. 이와 같이 하여 생성된 침전물을 여과해서 회수한 후, 물로 세척하고, 최종적으로 오븐 중에서 120℃에서 16 시간 동안 건조시켰다.

공기 중에서 여러 온도에서 하소시킨 후 얻어진 생성물들은 다음과 같은 BET 비표면적을 가졌다:

- 600 ℃, 6 시간: 76 m²/g
- 800 ℃, 3 시간: 34 m²/g
- 900 ℃, 6 시간: 25 m²/g

X선 회절 스펙트럼을 분석한 결과, 900℃에서 하소시킨 생성물에서 다음과 같은 고용체가 존재한다는 것이 관찰되었다.

- 제1 고용체 상은 ZnO_2 중의 약 5중량% CeO_2 로 이루어지고; 이 고용체중의 미소 결정의 평균 크기는 약 10 nm임.
- 제2 고용체 상은 CeO_2 중의 약 40 중량% ZrO_2 로 이루어지고; 이 고용체중의 미소 결정의 평균 크기는 약 9 nm임.

또한, 1000℃에서 하소시킨 후 얻어진 생성물의 산소 보유 용량 (OSC)을 하기 시험에 따라서 측정하였다. 이때, 측정된 값은 3.8 ml CO/g CeO_2 이었다.

[산소 보유 용량 측정 방법]

1000℃에서 하소시킨 생성물 0.3 g 덩어리를 압력 2 바아 및 유속 10 l/h의 헬륨으로 이루어진 기류로 처리하였다. 이 운반 기체에 5 % 농도의 일산화탄소 또는 2.5 %농도의 산소를 펄스 형태로 주입시켰다.

시험은 다음과 같은 순서로 수행하였다:

- 헬륨 하에서 400 ℃로 온도 상승
- 일련의 산소 펄스 송출
- 일련의 CO 펄스 송출
- 일련의 새로운 O₂ 펄스 송출
- CO 펄스 및 O₂ 펄스의 교대 송출

산소 보유 용량을 측정 및 평가하기 위하여, CO 및 O₂ 펄스의 교대 송출로 이루어지는 상기 시험의 마지막 단계를 수행하는 동안 CeO₂ 1g 당 발생하는 평균CO 소비량 (ml)을 측정하였다.

산소 보유 용량을 ml O₂/g CeO₂ 단위로 나타내기 위해서는 ml CO/g CeO₂ 단위로 나타낸 상기 값을 2로 나누어준다.

[실시예 2]

평균 콜로이드 크기가 약 50 nm인 지르코늄 졸을 사용하는 것(r=10)을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

900℃에서 6시간 동안 하소시킨 후 얻어진 생성물의 특성은 다음과 같았다:

- BET 비표면적: 20 m²/g
- X선에 의해 검출된 상:

* 제1 고용체: ZrO₂ 중의 약 25중량%의 CeO₂로 이루어지고, 이 고용체를 구성하는 미소 결정의 평균 크기는 약 11 nm임.

* 제2고용체: CeO₂ 중의 ZrO₂로 이루어지고, 이 고용체를 구성하는 미소 결정의 평균 크기는 약 6.5 nm임.

1000℃에서 하소시킨 생성물에 대해 측정된 산소 보유 용량은 2.8 ml CO/g CeO₂이었다.

[실시예 3]

평균 콜로이드 크기가 약 15 nm인 세륨 졸을 사용하는 것(r=6.5)을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

900℃에서 6 시간 동안 하소시킨 후 얻어지는 생성물의 BET 비표면적은 22m²/g이었다.

[실시예 4]

이 실시예는 도핑제로서 알루미늄을 사용하는 본 발명의 실시 태양을 예시한다.

혼합물에 베마이트 졸을 도핑제로서 추가 함유시키는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 알루미늄 Al₂O₃ 15 중량%로 도핑된 본 발명의 조성물을 얻었다.

900℃에서 6시간 동안 하소시킨 후 얻어진 생성물의 BET 비표면적은 $39 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[실시예 5 (비교예)]

평균 콜로이드 크기가 약 10 nm인 지르코늄 졸을 사용하는 것 ($r=2$)을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

900℃에서 6시간 동안 하소시킨 후 얻어진 생성물의 BET 비표면적은 불과 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

또한, 1000℃에서 하소시킨 생성물에 대해 측정된 산소 보유 용량은 불과 $1.6 \text{ ml CO/g CeO}_2$ 이었다.

[실시예 6 (비교예)]

평균 콜로이드 직경이 약 50 nm인 지르코늄 졸 및 평균 콜로이드 직경이 약 15 nm인 세륨 졸을 사용하는 것 ($r=3.5$)을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

900℃에서 6시간 동안 하소시킨 후 얻어진 생성물의 BET 비표면적은 $18 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[실시예 7 (비교예)]

하소시킨 후 얻어지는 최종 조성물에서 산화물의 질량비가 ZrO_2 80 % 및 CeO_2 20 %가 될 수 있게 하는 농도 비로 질산지르코늄 및 질산세륨(가용성 염)을 함유하는 혼합 용액에 탄산수소암모늄을 첨가함으로써 여러 가지 상이한 pH에서 침전을 수행하였다.

이와 같이 하여 얻은 침전물을 여과시켜서 회수한 후 세척시키고 최종적으로 건조시켰다.

pH 4 및 pH 8 각각에서 침전된 두 생성물을 공기 중에서 900℃에서 6시간 동안 하소시킨 후 얻어진 BET 비표면적은 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(i) 세륨 졸을 구성하는 입자들의 평균 직경 r_2 에 대한 지르코늄 졸을 구성하는 입자들의 평균 직경 r_1 의 비 r 이 5 이상이고 167 미만인 지르코늄 졸 및 세륨 졸을 최종 목적 조성물의 화학양론적 비에 대응하는 비로 혼합하는 단계, (ii) 상기 혼합물에 염기를 첨가하는 단계, (iii) 이와 같이 하여 생성된 침전물을 회수하는 단계 및 (iv) 상기 회수된 침전물을 하소시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 지르코늄 및 세륨의 혼합 산화물 기재 조성물의 제조 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 지르코늄 졸을 구성하는 입자들의 평균 직경 r_1 이 5 nm 내지 500 nm인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 평균 직경 r_1 이 10 nm 내지 200 nm인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제1항 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 세륨 졸을 구성하는 입자들의 평균 직경 r_2 가 3 nm 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 평균 직경 r_2 가 5 nm 내지 50 nm인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제1항 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비 r 이 10 이상이고 167 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 비 r 이 20 이상이고 167 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제1항 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합물에 지르코늄 산화물 및(또는) 세륨 산화물의 비표면적을 열적으로 안정화시키기 위한 시약으로서 희토류 금속, 알칼리토금속, 알루미늄, 규소, 토륨, 스칸듐, 갈륨, 붕소, 티탄, 바나듐, 니오븀, 탄탈, 크롬 또는 비스무스 중에서 선택된 물질을 단독 또는 혼합물로서 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제7항에 있어서, 상기 도핑 성분이 란타, 알루미늄 및 규소 중에서 선택된 물질인 것인 방법.

청구항 10.

제1항 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 염기가 암모니아, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 수용액인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제10항에 있어서, 암모니아 수용액이 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

제1항 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 염기의 첨가를 침전 혼합물의 최종 pH가 4 이상이 될 때까지 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 pH가 7 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제1항 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 침전물이 여과에 의해 회수되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

제1항 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 회수된 침전물이 세척되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.

제1항에 있어서, 상기 회수된 침전물을 임의로 세척하고 건조하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17.

제1항 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하소가 700℃ 내지 1000℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18.

제17항에 있어서, 상기 온도가 800℃ 내지 1000℃인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19.

제1항 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 산화물 형태로 지르코늄 51 내지 99 중량% 및 세륨 1 내지 49 중량%를 함유하는 조성물을 얻기 위한 방법.

청구항 20.

제19항에 있어서, 상기 도핑 성분을 산화물 형태로 0.1 내지 20 중량%를 추가 함유하는 조성물을 얻기 위한 방법.

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 415 956 A2**

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(43) Date of publication:
06.05.2004 Bulletin 2004/19

(51) Int Cl.7: **C01G 25/00**, B01J 23/10,
B01D 53/94, B01J 23/63

(21) Application number: **03024667.2**

(22) Date of filing: **27.10.2003**

(84) Designated Contracting States:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**
Designated Extension States:
AL LT LV MK

(30) Priority: **28.10.2002 JP 2002312744**

(71) Applicant: **TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI
KAISHA**
Aichi-ken 471-8571 (JP)

(72) Inventor: **Kuno, Oji**
Aichi-ken, 471-8571 (JP)

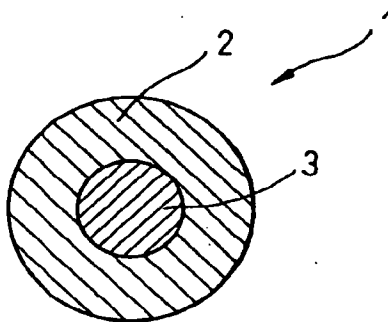
(74) Representative:
Leson, Thomas Johannes Alois, Dipl.-Ing.
Patentanwälte
Tiedtke-Bühling-Kinne & Partner,
Bavariaring 4
80336 München (DE)

(54) **A method for preparing metal oxide particles and an exhaust gas purifying catalyst**

(57) The present invention relates to metal oxide particles having cores comprising larger molar amounts of zirconia than of ceria, and surface layers comprising larger molar amounts of ceria than of zirconia. Further, the present invention relates to a method for preparing the particles. The method comprises preparing a solution comprising zirconia sol and ceria sol, adjusting the

pH of the solution within ± 0.5 on the basis of the isoelectric point of zirconia, and aggregating zirconia and then aggregating ceria around the aggregated zirconia from the solution to make aggregates. Furthermore, the present invention relates to an exhaust gas purifying catalyst comprising the metal oxide particles, and a noble metal carried by the metal oxide particles.

Fig.1



EP 1 415 956 A2

Description

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

[0001] The present invention relates to a catalyst for purifying the contents of exhaust gas from an internal combustion engine, and metal oxide particles suitable as a carrier for an exhaust gas purifying catalyst and a method for preparing this.

2. Description of the Related Art

[0002] Exhaust gas from an internal combusting engine such as an automobile engine comprises nitrogen oxide (NO_x), carbon monoxide (CO), hydrocarbon (HC) and etc. These contents of the exhaust gas can be purified by the use of an exhaust gas purifying catalyst which oxidizes CO and HC while reduce NO_x . A representative exhaust gas purifying catalyst includes a three way catalyst which comprises porous metal oxide carrier such as γ -alumina and a noble metal such as platinum (Pt), Rhodium (Rh) and/or Palladium (Pd) carried thereon.

[0003] It is necessary that an internal combustion engine is driven at stoichiometric air/fuel ratio (stoichiometry) in order for the three way catalyst to achieve effective oxidation of CO and HC as well as reduction of NO_x . In the case that the internal combustion engine is driven at excess oxygen atmosphere (lean) or at excess fuel atmosphere (rich), the three-way catalyst cannot demonstrate its purification ability as the oxygen concentration in the exhaust gas becomes outside the range of the optimum oxygen concentration for the three-way catalyst.

[0004] It is well known that a material having an oxygen storage capacity (OSC) is used with an exhaust gas purifying catalyst. OSC means a capacity enabling storing oxygen at the high oxygen concentration and releasing oxygen at the low oxygen concentration. OSC is useful to buffer the change of oxygen concentration in exhaust gas and thereby enhances the exhaust gas purifying ability of the three way catalyst. A representative material having OSC is ceria (CeO_2). Ceria has not only OSC but also large affinity with noble metal carried thereon. Therefore, the ceria is also useful to prevent particle growth (sintering) of the noble metal carried thereon. Methods for preparing mixed metal oxide of ceria and zirconia have been developed to provide materials having high heat resistivity as ceria has small specific surface area and low heat resistivity. Regarding the prior arts, refer to Japanese Unexamined Patent Publication No. 8-103650, 8-109020, 8-109021, 2000-319019, 2001-89143 and etc.

[0005] According to the prior arts, as both ceria and zirconia exist on the surface of the mixed metal oxide comprising uniformly mixed ceria and zirconia, a noble metal carried by the mixed metal oxide randomly deposits on both ceria and zirconia surface. Therefore, in the prior arts, there is a problem that an affinity between the mixed metal oxide and noble metal is lowered, the noble metal is sintered and, then, the catalyst loses its ability to purify exhaust gas.

[0006] That is, the previous catalysts comprising a cerium-zirconium mixed metal oxide lose OSC, and an ability to purify exhaust gas, by the sintering of noble metal on their surface, particularly when they are exposed to a high temperature of 1000°C or more for a long time.

[0007] Therefore, there remains a need for an exhaust gas purifying catalyst which maintains a heat resistivity of mixed metal oxide, has high affinity to a noble metal to maintain OSC, and only slightly lose its ability to purify exhaust gas after being exposed to a high temperature. Further, there remains a need for a method for preparing a metal oxide suitable for the exhaust gas purifying catalyst.

BRIEF SUMMARY OF INVENTION

[0008] In one aspect, the present invention is an exhaust gas purifying catalyst. The exhaust gas purifying catalyst comprises metal oxide particles comprising ceria and zirconia; and noble metal carried by the metal oxide particles, wherein the metal oxide particles have cores comprising larger molar amounts of zirconia than of ceria, and surface layers comprising larger molar amounts of ceria than of zirconia. The exhaust gas purifying catalyst may then have a superior heat resistivity and a superior ability to purify exhaust gas after enduring test at high temperature.

[0009] The metal oxide particles may have a mean particle diameter of 500 nm or less, 200 nm or less, 100 nm or less, or 50 nm or less, with 50 nm or less being preferred.

[0010] The catalyst may be used for purifying exhaust gas from an internal combustion engine such as an automobile engine.

[0011] The catalyst may be used at the temperature of 1,000°C or more.

[0012] The molar ratio of Zr:Ce in the metal oxide particles may be 1:0.5 to 0.5:1, 1:0.8 to 0.8:1, or about 1:1, with about 1:1 being preferred.

[0013] The metal oxide particles may further comprise one or more metal oxides other than ceria and zirconia.

[0014] The molar ratio of (Zr and Ce):(the other metals) may be 5:1 to 20:1, 8:1 to 10:1, or about 9:1.

[0015] The ceria may cover more than 80 mol%, 90 mol%, 95 mol% or 98 mol% of the surfaces of the metal oxide particles, and preferably substantially all of the metal oxide surface, as measured by the transmission electron microscope (TEM) and energy dispersive X-ray analyzer (EDX).

[0016] The zirconia may form more than 80 mol%, 90 mol%, 95 mol% or 98 mol% of the cores of metal oxide particles, and preferably substantially all of the cores, as measured by the transmission electron microscope (TEM) and energy dispersive X-ray analyzer (EDX).

[0017] In another aspect, the present invention is metal oxide particles having cores comprising larger molar amounts of zirconia than of ceria, and surface layers comprising larger molar amounts of ceria than of zirconia.

[0018] The metal oxide particles may carry a noble metal.

[0019] In another aspect, the present invention is a method for preparing metal oxide particles in which the metal oxide particles have cores comprising larger molar amounts of zirconia than of ceria, and surface layers comprising larger molar amounts of ceria than of zirconia. The method comprises preparing a solution comprising zirconia sol and ceria sol, adjusting the pH of the solution within ± 0.5 on the basis of the isoelectric point of zirconia, and aggregating a zirconia and then aggregating ceria around the aggregated zirconia from the solution to make aggregates. According to the method, the metal oxide particles of the present invention are easily prepared, and the prepared metal oxide particles may have a very small mean particle diameter and large specific surface area.

[0020] The metal oxide particles may have a mean particle diameter of 500 nm or less, 200 nm or less, 100 nm or less, or 50 nm or less, with 50 nm or less being preferred.

[0021] The molar ratio of Zr:Ce in the metal oxide particles may be 1:0.5 to 0.5:1, 1:0.8 to 0.8:1, or about 1:1, with about 1:1 being preferred.

[0022] These and other objects, feature and advantages of the present invention will become apparent upon reading of the following detailed description along with the accompanied drawings.

BRIEF DESCRIPTION OF DRAWING

[0023]

Fig. 1 is a schematic sectional view of the metal oxide particle of the present invention that can be used for a catalyst of the present invention. However, it is not necessary for the core 2 and surface layer 3 to be adjacent.

DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION

[0024] The inventor of the present invention found that an exhaust gas purifying catalyst comprising metal oxide particles 1 having zirconia-rich core 2 and ceria-rich surface layer 3, and a noble metal carried by the metal oxide particles, shows an improved ability to purify exhaust gas even after an endurance test, and conceived the catalyst of the present invention.

[0025] The inventor of the present invention found that the metal oxide particles can be prepared by preparing a solution comprising zirconia sol and ceria sol, adjusting the pH of the solution around the isoelectric point of zirconia, aggregating and precipitating a metal oxide from the solution, and firing the aggregate. Thus prepared metal oxide particles have zirconia-rich core and ceria-rich surface layers, and very small particle sizes.

[0026] The exhaust gas purifying catalyst according to the present invention comprises metal oxide particles as a substrate and a noble metal carried thereby, and is characterized in that the metal oxide particles have cores comprising larger molar amounts of zirconia than of ceria and surface layers comprising larger molar amounts of ceria of zirconia.

[0027] It is also possible to prepare metal oxide particles having cores comprising larger molar amounts of zirconia than of ceria and surface layers comprising larger molar amounts of ceria than of zirconia by a method comprising mixing zirconia particle and ceria sol, aggregating ceria around the zirconia particle and firing it. However, zirconia particles used in this method generally have a mean diameter of a few micrometers or more and, then, the metal oxide particles obtained by aggregating ceria around the zirconia particles and firing it also have a mean particle diameter of a few micrometer or more. The large particles comprising ceria and zirconia such as particles having a mean particle diameter of a few micrometer or more hardly improves the heat resistivity of ceria for OSC (effect of improving heat resistivity) provided by a cerium-zirconium mixed metal oxide, even if the metal oxide particles comprise ceria and zirconia.

[0028] The method for preparing metal oxide particle of the present invention comprises adjusting a pH of the solution comprising zirconia sol and ceria sol to around the isoelectric point of zirconia sol, and aggregating the sols into metal oxide particles. The metal oxide particles prepared by this method are very small, have large specific surface areas, and provide an effect of improving the heat resistivity of ceria by the use of zirconia.

[0029] The method for preparing metal oxide particles of the present invention is further described at the following.

The term "sol" in the zirconia sol or ceria sol means a colloid of metal oxide or metal hydride dispersed in liquid, especially water. Zirconia or ceria may be provided by removing liquid from sol and being fired. For example, the zirconia sol or ceria sol may be obtained by hydrating or condensing alkoxide, acetylacetonate, acetate, nitrate and etc. of zirconium or cerium in a solution. A zirconia sol and ceria sol are well known and commercially available.

[0030] Although the method of the present invention uses a solution comprising zirconia sol and ceria sol as raw material, the solution may further comprise salt and/or sol of metals other than Ce and Zr, and any the other material. The metals other than Ce and Zr may be selected from the group consisting of s-block metals, d-block metals, p-block metals, and f-block metals. More specially, the metals other than Ce and Zr include Na, K, Mg, Ca, Ba, Sr, La, Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ti, Sn, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Nb, Cu, V, Mo, W, Zn, Al, Si and Ta. Preferably, the metals other than Ce and Zr include rare earth metals such as one or more metals selected from the group consisting of La, Y, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd, especially one or more metals selected from the group consisting of La, Y and Pr.

[0031] Specially, a metal salt such as lanthanum nitrate and praseodymium nitrate, and/or sol compound such as yttria sol may be add to zirconia sol and ceria sol. A metal oxide formed from raw material comprising salt and/or sol of rare earth metal has high heat resistivity and shows a small reduction of OSC after being exposed to a high temperature.

[0032] The mixing ratio of zirconia sol, ceria sol, and salt and/or sol of the other metals may be optionally determined. It is, however, preferable to use about the same amounts of Zr and Ce (e.g. molar ratio of Zr:Ce:the other metals is 45:45:10) in order to maintain heat resistivity.

[0033] According to the method for preparing metal oxide of the present invention, the pH of the solution comprising zirconia sol and ceria sol ("raw sol solution") is adjusted to about the isoelectric point of zirconia, and aggregates sols into particles.

[0034] The isoelectric point of zirconia can be determined by a stopwatch method which belongs to an electrophoresis-microscope method (c.f. JIS (Japanese Industrial Standard) R1638). The isoelectric point of the zirconia may be determined for zirconia obtained by drying and firing the raw zirconia sol of same lot as the zirconia sol to be used in examples.

[0035] The pH of the raw material may be adjusted by addition of any kind of acid or base, with mineral acid such as nitric acid and/or hydrogen chloride being preferred as an acid, and aqueous ammonia and/or sodium hydroxide being preferred as a base. A commercially available metal oxide sol solution has a pH that rather differs from the isoelectric point of zirconia sol in order to prevent aggregation, precipitation and solution of metal oxide sol. Therefore, an acid is generally added to a basic zirconia sol solution for the method of the present invention.

[0036] It is most preferable to precisely adjust the pH of a raw sol solution to the isoelectric point of zirconia, but it is practically very difficult. Therefore, it is preferable to adjust the pH of the raw sol solution within ± 0.5 , more preferably within ± 0.2 on the basis of the isoelectric point of the zirconia sol. The pH of the raw sol solution may be adjusted by adding an acid or a base to the raw sol solution while measuring pH of the raw sol solution by a pH meter. Alternatively, the pH of the raw sol solution may be adjusted by sampling the raw sol solution to predetermine an amount of acid or base required for adjusting pH of the raw sol solution, and then adding the predetermined amount of acid or base to the bulk raw sol solution.

[0037] A solvent for a raw sol solution is generally water, and may comprise an organic solvent such as alcohol and acetylacetone, if required. The solvent may be removed and dried out from a raw sol solution by any method and at any temperature, e.g. the solvent may be removed and dried out by introducing the raw sol solution into an oven at the temperature of 120°C.

[0038] Metal oxide particles may be prepared by removing solvent from a raw sol solution and firing the dried raw material. The firing step may be performed at a temperature generally used for metal oxide synthesis, e.g. 500°C or more such as 500 to 1,000°C.

[0039] The metal oxide particles prepared by the method of the present invention have rather smaller diameters and larger specific surface areas than those prepared by the well method wherein sintered metal oxide is milled. Therefore, the metal oxide particles prepared by the method of the present invention can carry a noble metal in a highly dispersed manner. The metal oxide particles prepared by the present invention has a diameter of 50 nm or less when a sol having a mean diameter of about 5 nm is used as a raw material, while metal oxide particles prepared by milling a bulk metal oxide have mean particle diameters of 1 μm or more.

[0040] The metal oxide particles prepared by the method of the present invention have cores comprising a larger molar amounts of zirconia than of ceria, and surface layers comprising larger molar amounts of ceria than of zirconia. In fact, the metal oxide particle prepared by the following examples has about same isoelectric point about as that of ceria. Therefore, it is deemed that the ceria covers substantially all the surface of the metal oxide particle. The Ce and Zr distribution within the metal oxide particle obtained by the transmission electron microscope (TEM) and energy dispersive X-ray analyzer (EDX) shows that almost all metal elements at the surfaces of the particles are Ce and that almost all metal elements at the cores of the particles are Zr.

[0041] It is deemed that the method of the present invention provides a metal oxide particles having zirconia-rich

cores and ceria-rich surface layers for the following reasons:

[0042] At the isoelectric point of the zirconia, zirconia particles tend to aggregate since a zeta potential at the surface of the zirconia particles become zero, and the surfaces of the zirconia particles are electrically neutral and do not have electrical charge. At the isoelectric point of the zirconia, ceria has a positive zeta potential and positive electrical charge since ceria has higher isoelectric point than zirconia. Therefore, when the pH of a solution comprising ceria sol and zirconia sol is adjusted to the isoelectric point of zirconia, zirconia having neutral electrical potential tends to aggregate and ceria having positive potential does not tend to aggregate. At this situation, firstly zirconia is aggregated and then ceria is aggregated around the aggregated zirconia cores when the metal oxide particles are aggregated, e.g. by concentrating the solution. Therefore, the metal oxide particles prepared by the method of the present invention have zirconia-rich cores and ceria-rich surface layers.

[0043] An exhaust gas purifying catalyst may be prepared by carrying a noble metal on the above metal oxide particles. The noble metal may be carried on metal oxide particles by the any method, e.g. by soaking an aqueous solution of salt and/or complex of noble metal into the metal oxide particles, and then drying and firing the metal oxide particles. It is preferable that the metal oxide particles carry one or more noble metals selected from the group consisting of Pt, Pd, Rh, Ir and Au, more preferably one or more noble metals having high exhaust gas purification ability selected from the group consisting of Pt, Pd and Rh, even more preferably Pt. It is preferable that the metal oxide particles carry a noble metal at an amount of 0.01 to 5 wt%, more preferably 0.1 to 2 wt% on the basis of the amount of the metal oxide particles. The exhaust gas purification ability is not sufficient when the noble metal carried by the metal oxide particles is less than 0.01 wt%, while cost is increased though the exhaust gas purification ability is saturated when the noble metal carried by metal oxide particles is more than 5 wt%.

[0044] Because the metal oxide particles prepared by the method of the present invention have very small particle diameters and large specific surface areas, the noble metal carried thereon can be well-dispersed and has a small particle diameter.

[0045] The exhaust gas purifying catalyst of the present invention has a superior ability for exhaust gas purification after a high temperature endurance test and a superior heat resistivity relative to the exhaust gas purifying catalyst comprising the noble metal carried on the metal oxide particles composed of equally dispersed ceria and zirconia.

[0046] The exhaust gas purifying catalyst of the present invention is very useful for purifying an exhaust gas from an internal combustion engine such as automobile engine. The method for preparing a metal oxide particles of the present invention is very useful for preparing metal oxide particles used for an exhaust gas purifying catalyst.

[0047] The exhaust gas purifying catalyst of the present invention can be used in coatings on a monolithic substrate such as a ceramic honeycomb. The present invention is described, on the basis of examples, as follows.

EXAMPLES

[0048] The same zirconia sol as that used for following examples was dehydrated and dried to obtain ZrO_2 . The isoelectric point of the obtained ZrO_2 was determined by the stopwatch method that is one of electrophoretic microscopy methods (JIS (Japanese Industrial Standard) R1638). It was shown that the ZrO_2 has an isoelectric point of pH 4.0. Therefore, in the following examples, the value of pH 4.0 was used as isoelectric point of ZrO_2 .

[0049] In the following examples, the pH of the metal oxide sol solution is determined by a pH meter wherein the electrode of the pH meter is directly dipped into the metal oxide sol solution.

Example 1 - Preparation of Catalyst 1:

[0050] A zirconia sol comprising 10.2 wt% of ZrO_2 (TAKI CHEMICAL CO., LTD., ECOLIGHT) (111.76g) and yttria sol comprising 15 wt% of Y_2O_3 (TAKI CHEMICAL CO., LTD., Y_2O_3 sol) (6g) were added to a ceria sol comprising 15 wt% of CeO_2 (TAKI CHEMICAL CO., LTD., NEEDRAL U-15) (116g), and mixed. The resulting sol mixture had a pH of 5.8.

[0051] An aqueous nitric acid was added to the sol mixture to adjust pH of the sol mixture to pH 4.0 that is the isoelectric point of the ZrO_2 . The adjusted solution was dehydrated, and an resulting solid material was dried at 120°C for 24 hours and then fired at 700°C for 5 hours to obtain mixed metal oxide particles. The obtained mixed metal oxide particles had a specific surface area of 66.8 m²/g. To the solution consisting of water particles (300g) and the mixed metal oxide particles (30g) dispersed therein, a platinum dinitrodiammine solution (6.82g) comprising 4.4 wt% of Pt was added and stirred for two hours, and then the resulting mixture was dehydrated to obtain solid material. The obtained solid material was dried at 120°C and then fired at 500°C for two hours to obtain Catalyst 1. The Catalyst 1 had a weight ratio of $CeO_2:ZrO_2:Y_2O_3 = 58:38:4$. The Catalyst 1 consists of mixed metal oxide particles having a surface layer of CeO_2 and core of $ZrYO_x$, and Pt carried thereby. The amount of Pt carried by mixed metal oxide particles was 1 wt% on the basis of the weight of the mixed metal oxide particles.

Example 2 - Preparation of Catalyst 2

[0052] Catalyst 2 was prepared according to the Example 1 except that ceria sol (193.33g), zirconia sol (156.85g), and aqueous solution (30 cc) comprising nitric lanthanum (3.99g) and nitric praseodymium (8.94g) in solution were used as the substitute for ceria sol (116g), zirconia sol (111.76g) and yttria sol (6g). The obtained Catalyst 2 had a weight ratio of $\text{CeO}_2:\text{ZrO}_2:\text{La}_2\text{O}_3:\text{Pr}_6\text{O}_{11} = 58:32:3:7$. The Catalyst 2 consists of mixed metal oxide particles having a surface layer of CeO_2 and Pt carried thereby. The amount of Pt carried by mixed metal oxide particles was 1 wt% on the basis of the weight of the mixed metal oxide particles. The mixed metal oxide had a specific surface area of 69.6 m^2/g before carrying Pt.

Comparative Example 1 - Preparation of Catalyst 3

[0053] A same ceria sol (200g) as that used in example 1 was dried at 120°C. The resulting solid material was fired at 700°C for five hours to obtain CeO_2 . The obtained CeO_2 had a specific surface area of 23.4 m^2/g . To the CeO_2 (30g), water (300g) and platinum dinitrodiammine solution (6.82g) comprising 4.4 wt% of Pt were added, and stirred for two hours to obtain a mixture. The solid material obtained after drying this mixture at 120°C was fired at 500°C for two hours to obtain Catalyst 3.

Comparative Example 2 - Preparation of Catalyst 4

[0054] Cerium nitrate (73.165g), zirconium oxynitrate (41.16g) and yttrium nitrate (6.48g) was added to water (500g), and mixed to obtain uniform solution. While the pH of the solution was measured by a pH meter, an aqueous ammonia was added to the solution to adjust pH of the solution to 9 and provide a precipitate. A solid material obtained after drying this solution at 120°C was fired at 500°C for two hours to obtain mixed metal oxide particles. To a solution comprising the mixed metal oxide particles (50g) dispersed in water (300g), platinum dinitrodiammine solution (11.36g) comprising 4.4 wt% of Pt was added and stirred for two hours to obtain a mixture. This mixture was dried at 120°C, and fired at 500°C for two hours to obtain Catalyst 4. The obtained Catalyst 4 had a weight ratio of $\text{CeO}_2:\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3 = 58:38:4$. An amount of Pt carried by mixed metal oxide was 1 wt% on the basis of the weight of the mixed metal oxide particles.

Comparative Example 3 - Preparation of Catalyst 5

[0055] A cerium nitrate (73.17g), zirconium oxynitrate (34.66g), lanthanum nitrate (3.99g) and praseodymium nitrate (8.94g) were added to water (500g), and mixed to obtain uniform solution. While the pH of the solution was measured by a pH meter, aqueous ammonia was added to the solution to adjust pH of the solution to 9 and provide precipitate. A solid material obtained after drying this solution at 120°C was fired at 700°C for five hours to obtain mixed metal oxide particles. To this mixed metal oxide (30g), water (300g) and platinum dinitrodiammine solution (6.82g) comprising 4.4 wt% of Pt were added and stirred for two hours to obtain a mixture. The solid material obtained after drying this mixture at 120°C was fired at 500°C for two hours to obtain Catalyst 5. The obtained Catalyst 5 had a weight ratio of $\text{CeO}_2:\text{ZrO}_2:\text{La}_2\text{O}_3:\text{Pr}_6\text{O}_{11} = 58:32:3:7$. An amount of Pt carried on the mixed metal oxide particles was 1 wt% on the basis of the weight of the mixed metal oxide particles.

Evaluation of the Catalysts

[0056] The mean particle diameters of the mixed metal oxide particles prepared in above examples and comparative examples were determined by measuring particle diameters of the randomly sampled 100 particles by TEM and calculating mean values of the particle diameter for each examples and comparative examples.

[0057] 1 mm square pellets made of Catalysts 1 to 5 in above examples and comparative examples were evaluated for exhaust gas purifying ability. Catalysts 1 to 5 were evaluated for specific surface area and particle size of Pt carried thereby. The specific surface area was evaluated by BET one point method. The diameter of the carried Pt was evaluated by CO pulse method. In the CO pulse method for determining Pt particle diameter, an amount of CO absorbed by CeO_2 family oxide before carrying Pt was deduced from an amount of CO absorbed by Catalysts 1 to 5 for CO pulse method as CeO_2 also has a CO absorbing ability.

[0058] A rich gas and a lean gas were used as a model exhaust gas for evaluating an exhaust gas purifying ability of catalyst. The compositions of the rich and lean gases are shown in table 1.

[Table 1]

[0059]

Table 1

	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	NO (ppm)	CO (%)	C ₃ H ₆ (ppmC)*2	H ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)
rich gas	balance *1	10	2200	2.80	2500	0.27	0.77	10
lean gas	balance *1	10	2200	0.81	2500	0	1.7	10

*1 N₂ is the rest of the contents.

*2 The unit is based on an amount of carbon atoms.

Evaluation Procedure

[0060] Firstly, an enduring test was conducted wherein the catalysts were contacted with a model gas at 800°C for five hours. The model gas consisted of the rich gas and lean gas which were switched every minute.

[0061] After enduring test, while rich and lean gases were switched at 1 Hz, the model gas was heated, and the temperature at which the C₃H₆ content in model gas after passing the catalyst was reduced to less than 50% was determined and considered as HC-T50(°C). The lower the value of HC-T50(°C), the higher the exhaust gas purification ability of the catalyst. The results obtained for Catalysts 1 to 5 are listed in table 2.

[Table 2]

[0062]

Table 2

Catalyst to be evaluated (Ex.No.)	Metals whose oxides constitute catalysts *1	Weight ratio of the oxide of above metal	Specific surface area	Mean particle size of mixed metal oxide	Particle size of Pt	HC-T50
			(m ² /g)	(nm)	(nm)	(°C)
Catalyst 1 (Example 1)	Ce/Zr/Y Ce/Zr/Y	58/38/4	52	32	3.8	224
Catalyst 2 (Example 2)	Ce/Zr/la/Pr	58/32/3/7	59	26	3.2	222
Catalyst 3 (Comparative Example 1)	Ce	100	8	1260	6.2	325
Catalyst 4 (Comparative Example 2)	Ce/Zr/Y	58/38/4	36	325	9.3	298
Catalyst 5 (Comparative Example 3)	Ce/Zr/la/Pr	58/32/3/7	28	490	9.9	293

[0063] From the results listed in table 2, it is apparent that Catalyst 1 prepared in example 1 has a smaller Pt particle size, lower HC-50 value and superior ability as an exhaust gas purifying catalyst than Catalyst 4 prepared in comparative example 2 though Catalyst 1 has same composition as Catalyst 4. Further, it is apparent that Catalyst 2 prepared in example 2 has a smaller Pt particle size, lower HC-50 value and superior ability as an exhaust gas purifying catalyst than Catalyst 5 prepared in comparative example 3 though Catalyst 2 has same composition as Catalyst 5. Catalyst 3 prepared in comparative example 1 has a moderate Pt particle size among Catalysts 1 to 5, and large affinity between Pt and CeO₂. However, Catalyst 3 is not preferred, as an exhaust gas purifying catalyst, as Catalyst 3 has smaller specific surface area and lower heat resistivity of CeO₂, and also has largest HC-T50 value.

[0064] Although the present invention has been fully described by way of example with reference to the accompa-

nying drawings, it is to be understood that various changes and modifications will be apparent to those skilled in the art. Therefore, unless otherwise such changes and modifications depart from the scope of the present invention hereinafter defined, they should be construed as being included therein.

[0065] The present invention relates to metal oxide particles having cores comprising larger molar amounts of zirconia than of ceria, and surface layers comprising larger molar amounts of ceria than of zirconia. Further, the present invention relates to a method for preparing the particles. The method comprises preparing a solution comprising zirconia sol and ceria sol, adjusting the pH of the solution within ± 0.5 on the basis of the isoelectric point of zirconia, and aggregating zirconia and then aggregating ceria around the aggregated zirconia from the solution to make aggregates. Furthermore, the present invention relates to an exhaust gas purifying catalyst comprising the metal oxide particles, and a noble metal carried by the metal oxide particles.

Claims

1. An exhaust gas purifying catalyst comprising:

metal oxide particles comprising ceria and zirconia; and
a noble metal carried by said metal oxide particles,

wherein said metal oxide particles have cores comprising larger molar amounts of zirconia than of ceria, and surface layers comprising larger molar amounts of ceria than of zirconia.

2. The catalyst according to claim 1 wherein the metal oxide particles have a mean particle diameter of 500 nm or less.

3. The catalyst according to claim 1 for purifying exhaust gas from an internal combustion engine.

4. The catalyst according to claim 1 used at the temperature of 1,000°C or more.

5. The catalyst according to claim 1 wherein the molar ratio of Zr:Ce in the metal oxide particles is 1:0.5 to 0.5:1.

6. The catalyst according to claim 1 further comprising one or more metal oxides other than ceria and zirconia.

7. The catalyst according to claim 1 wherein the molar ratio of (Zr and Ce):(the other metals) is 5:1 to 20:1.

8. The catalyst according to claim 1 wherein the ceria covers more than 80 mol% of the surface of the metal oxide particles, as measured by the transmission electron microscope and energy dispersive X-ray analyzer.

9. The catalyst according to claim 1 wherein the zirconia composes more than 80 mol% of the cores of metal oxide particles, as measured by the transmission electron microscope and energy dispersive X-ray analyzer.

10. Metal oxide particles having cores comprising larger molar amounts of zirconia than of ceria, and surface layers comprising larger molar amounts of ceria than of zirconia.

11. The metal oxide particles according to claim 10 carrying a noble metal.

12. A method for preparing metal oxide particles with said metal oxide particles having cores comprising larger molar amounts of zirconia than of ceria and surface layers comprising larger molar amounts of ceria than of zirconia, wherein the method comprises:

preparing a solution comprising zirconia sol and ceria sol;
adjusting the pH of the solution within ± 0.5 on the basis of the isoelectric point of zirconia; and
aggregating zirconia and then aggregating ceria around the aggregated zirconia from said solution to make aggregates.

13. The method according to claim 12 further comprising drying and firing the aggregates.

14. The method according to claim 12 wherein the metal oxide particles have a mean particle diameter of 500 nm or less.

EP 1 415 956 A2

15. The method according to claim 12 wherein the molar ratio of Zr:Ce in the metal oxide particle is 1:0.5 to 0.5:1.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Fig.1

